

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-003072

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C10M107/34
 C10M105/36
 C10M105/38
 C10M105/48
 C10M107/24
 C10M107/32
 C10M129/10
 C10M129/16
 C10M129/32
 C10M129/34
 C10M129/40
 C10M129/42
 C10M129/44
 C10M129/50
 C10M129/52
 C10M129/66
 C10M137/02
 C10M137/04
 C10M137/08
 C10M171/02
 // C10N 10:02
 C10N 20:02
 C10N 30:02
 C10N 30:06
 C10N 30:08
 C10N 30:10
 C10N 40:30

(21)Application number : 11-174629

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1999

(72)Inventor : TAZAKI TOSHINORI

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION FOR CARBON DIOXIDE REFRIGERANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refrigerator oil composition which exhibits an excellent lubricity in a freezing cycle using a refrigerant mainly comprising high-temperature high-pressure carbon dioxide in the supercritical state and can be stably used for a long term by compounding a base oil mainly comprising an oxygen-containing organic compound and having specified kinematic viscosity and viscosity index with a metal carboxylate.

SOLUTION: A base oil mainly comprising an oxygen-containing organic compound represented by the formula: $R^1-[(OR^2)_m-OR^3]_n$ or by the formula and having a kinematic viscosity (100° C) of 5-50 cSt and a viscosity index of 60 is compounded with 0.001-5 wt.% metal carboxylate. In the formulas, R¹ is H, 1-10C alkyl, 2-10C acyl, or a 1-10C aliphatic hydrocarbon group having 2-6 bonding sites; R² is 2-4C alkylene; R³ is H,



1-10C alkyl, or 2-10C acyl; n is 1-6; m is such a number that the mean value of $m \times n$ is 6-80; R16 to R18 are each H or a 1-8C hydrocarbon group; R19 is a 1-10C divalent hydrocarbon group; R20 is a 1-20C hydrocarbon group; and k is such a number that its mean value is 0-10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-3072

(P 2 0 0 1 - 3 0 7 2 A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001. 1. 9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C10M107/34		C10M107/34	4H104
105/36		105/36	
105/38		105/38	
105/48		105/48	
107/24		107/24	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全18頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-174629

(22) 出願日 平成11年6月21日 (1999. 6. 21)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 田崎 稔典

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

Fターム(参考) 4H104 BB05C BB08C BB09C BB16C

BB18C BB19C BB22C BB23C

BB30C BB33A BB34A BB37A

BB44A BB47A BH02C BH03C

BH05C CB02A CB14A EA02A

FA01 LA03 LA04 LA05 PA20

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 超臨界状態にある高温、高圧の二酸化炭素 (CO₂) を主成分とする冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて、潤滑性能が優れ長期の安定使用が可能な冷凍機油組成物を提供する。

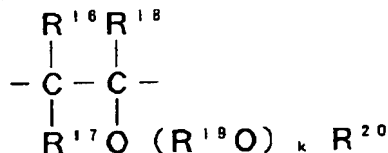
【解決手段】 (A) 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5~50 cSt、粘度指数が60以上のである基油に、(B) カルボン酸の金属塩を配合した二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50 cSt、粘度指数が60以上である基油に、(B) カルボン酸の金属塩を配合したことを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項2】 カルボン酸の金属塩が炭素数3～60のカルボン酸のアルカリ金属塩である請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項3】 酸素含有潤滑油基油がポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油



(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、 R^{19} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{20} は炭素数1～20の炭化水素基、 k はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているとしてもよく、また $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なっているともよい。)

【請求項5】 含酸素有機化合物が、①多価アルコールエステル又は②多価カルボン酸エステルである請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項6】 リン系極圧剤を含有する請求項1～5のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項7】 酸捕捉剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項8】 フェノール系酸化防止剤を含有する請求項1～7のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化炭素(CO₂)冷媒を使用する冷凍機油組成物に関する。この冷凍機油組成物は、二酸化炭素冷媒を使用する圧縮式冷凍機、具体的にはカーエアコン、冷蔵庫、冷凍庫、空調器、ヒートポンプ等の冷凍、冷暖房設備に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】一般に、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器からなる圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルは、冷媒と潤滑油との混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機には、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタ

組成物。

【請求項4】 含酸素有機化合物が一般式(I)又は一般式(V)で表される化合物である請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 n は1～6の整数、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数を示す。)

【化1】



ン(R-12)やクロロジフルオロメタン(R-22)等のクロロフルオロカーボンが用いられており、また、それと併用する多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこれらのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなどの環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその使用に対する規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボンなどが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン等は、オゾン層を破壊するおそれがないが、大気中での寿命が長いこと地球温暖化への影響が懸念され、近年このような問題のない自然系冷媒の使用が考えられてきた。

【0003】一方で、二酸化炭素は環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、いたる場所で簡単に入手可能、回収不要で非常に安価であるなどの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。しかしながら、このような二酸化炭素を冷媒として使用すると、R-134aなどを用いた系に比べ吐出圧が高く、かつ高温になり、冷凍機油が超臨界状態の二酸化炭素に晒される。そのため、従来一般的に使用されている潤滑油で潤滑すると耐摩耗性が不十分になる等潤滑性が劣ってきたり、また安定性が悪くなり長期の安定使用ができなくなる等予想外の問題が生じていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、超臨界状態にある高温、高圧の二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて、潤滑性能が優れ長期の安定使用が可能な冷凍機油組

成物を提供することを目的とする。

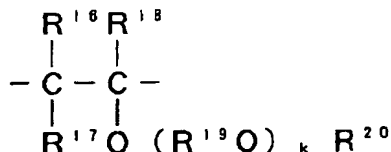
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の基油と添加剤からなる冷凍機油組成物を使用することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

〔1〕 (A) 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50cSt、粘度指数が60以上である基油に、(B) カルボン酸の金属塩を配合したことを特徴とする二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0006】〔2〕 カルボン酸の金属塩が炭素数3～60のカルボン酸のアルカリ金属塩である上記〔1〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔3〕 酸素含有化合物がポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステ



【0009】(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 R^{19} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{20} は炭素数1～20の炭化水素基、 k はその平均値が0～10の数を示し、 R^{16} ～ R^{20} は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよく、また $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なってもよい。)

〔5〕 含酸素有機化合物が、①多価アルコールエステル又は②多価カルボン酸エステルである上記〔1〕又は〔2〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0010】〔6〕 リン系極圧剤を含有する上記

〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔7〕 酸捕捉剤を含有する上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔8〕 フェノール系酸化防止剤を含有する上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の(A)成分に用いる基油は、含酸素有機化合物であって、100℃における動粘度が5～50cSt、好ましくは、7～30cSt、粘度指数が60以上、好ましくは、80以上の化合物である。動粘度が5cSt未満の基油は高温、高圧の二酸化炭素条件下では潤滑性を満たさず、一方、50cStを超えると動力損失が大きくて適当でない。また、粘度指数が60未満の基油では、高温で実質的に動粘度が低下して、潤滑性が低下するとともに耐シール性が不十分と

ルから選ばれた1種又は2種以上の化合物である上記

〔1〕又は〔2〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0007】〔4〕 含酸素有機化合物が一般式(I)又は一般式(V)で表される化合物である上記〔1〕又は〔2〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

$R^1 - [(OR^2)_n - OR^3] \dots (I)$

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 n は1～6の整数、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数を示す。)

【0008】

【化2】

$\dots (V)$

なるため好ましくない。

【0012】本発明に用いる含酸素有機化合物は、好ましくは分子中に酸素原子を2個以上有する化合物であり、具体的にはポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステル及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらは、二酸化炭素冷媒と適度に溶解し良好な潤滑状態を保つ性質を有する。以下これらを順次説明する。

【0013】(A-1) ポリオキシアルキレングリコール

ポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば一般式(I)

$R^1 - [(OR^2)_n - OR^3] \dots (I)$

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数2～4のアルキレン基、 R^3 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、 n は1～6の整数、 m は $m \times n$ の平均値が6～80となる数を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0014】上記一般式(I)において、 R^1 、 R^3 におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合があ

る。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

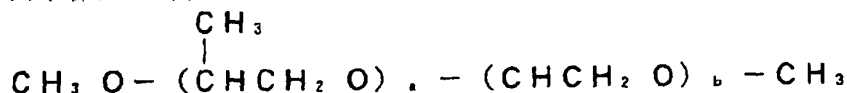
【0015】また、 R^1 、 R^2 における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0016】 R^1 及び R^2 が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 R^1 と R^2 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。さらにnが2以上の場合は、1分子中の複数の R^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0017】 R^1 が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げる事ができる。

【0018】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。本発明においては、上記 R^1 及び R^2 は少なくとも一つがアルキル基、特に炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から R^1 及び R^2 の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

【0019】前記一般式(1)中の R^2 は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰返し単位のオキシアルキレ



【0026】(式中、a及びbは、それぞれ1以上で、かつそれらの合計が6~80となる数を示す。)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び効果の点で好適であり、また一般式

【0027】

【化5】

ン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。とりわけ、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)を含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度特性の点からEO/(PO+EO)の値が0.1~0.8の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からはEO/(PO+EO)の値が0.3~0.6の範囲にあることが好ましい。

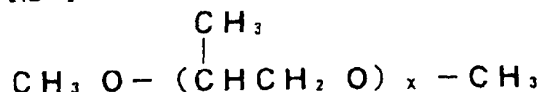
【0020】前記一般式(1)中のnは1~6の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 がアルキル基やアシル基の場合、nは1であり、 R^1 が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、nはそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、mはm×nの平均値が6~80となる数であり、m×nの平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。

【0021】前記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下するので好ましくない。

【0022】このようなポリアルキレングリコールとしては、一般式

【0023】

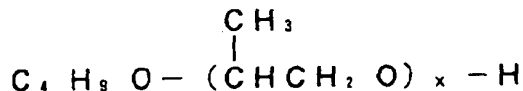
【化3】



【0024】(式中、xは6~80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、一般式

【0025】

【化4】

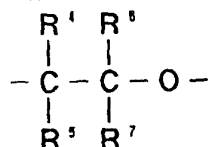


【0028】(式中、xは6~80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。なお、上記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールにつ

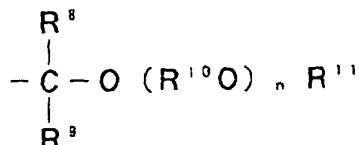
いては、特開平2-305893号公報に詳細に記載さ

れたものをいずれも使用することができる。

【0029】本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般式 (I I)

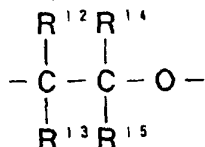


【0031】 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または一般式 (I I I)



【0033】 R^8 及び R^9 はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価炭化水素基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示し、 R^{10} は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示し、 n は0～20の整数、 R^{11} は炭素数1～10の一価炭化水素を示す。) で表される基であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ の少なくとも1つが一般式 (I I I) で表される基である] で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。ここで、式中 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または上記一般式 (I I I) で表わされるものであるが、炭素数1～10の一価炭化水素基としては、炭素数6以下の一価の炭化水素基を好ましく使用でき、特に炭素数3以下のアルキル基が最適である。

【0034】また一般式 (I I I) において、 R^8 および R^9 はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数3以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。 R^{10} は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基とし



【0038】 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ はそれぞれ水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。) で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。上記単独重合体の好適例は、一般式 (I I) で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるもの

【0030】

【化6】

..... (II)

【0032】

【化7】

..... (III)

て有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数6以下のエチレン基及び置換エチレン基である。

【0035】 R^{11} は炭素数1～10の一価炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数6以下の炭化水素基が好ましく、炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。なお、前述の一般式 (I I) における $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ のうち少なくとも1つは、一般式 (I I I) で表される基である。特に、 R^4 、 R^6 のいずれか一つが一般式 (I I I) の基であって、 R^4 、 R^6 の残りの一つ及び R^5 、 R^7 がそれぞれ水素または炭素1～10の一価炭化水素基であるのが好ましい。

【0036】上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式 (I I) で表される構成単位を少なくとも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式 (I I) の構成単位からなる単独重合体、一般式 (I I) に含まれる2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般式 (I I) の構成単位と他の構成単位、例えば一般式 (I V)

【0037】

【化8】

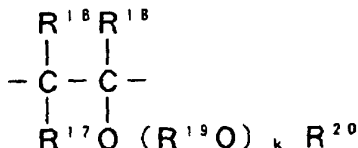
..... (IV)

をあげることができる。

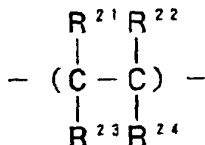
【0039】一方、共重合体の好適例は、一般式 (I I) で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式 (I I) で表される構成単位Aを1～200個と一般式 (I I I) で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭

9

素数1~10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。



【0042】(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているもよく、 R^{19} は炭素数1~10の二価の炭化水素基、 R^{20} は炭素数1~20の炭化水素基、 k はその平均値が0~10の数を示し、 R^{16} ~ R^{20} は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているもよく、また $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の R



【0045】(式中、 R^{21} ~ R^{24} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているもよく、また R^{21} ~ R^{24} は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【0046】上記一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} としては、特に水素原子が好ましい。

【0047】一方、一般式(V)中の R^{19} は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン

10

【0040】(A-2)ポリビニルエーテル
(A)成分である基油として用いられるポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(V)

【0041】

【化9】

... (V)

^{19}O は同一でも異なっているもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。

【0043】また、上記一般式(V)で表される構成単位と、一般式(VI)

【0044】

【化10】

... (VI)

基；1，2-プロピレン基；2-フェニル-1，2-プロピレン基；1，3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシル基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。

【0048】なお、一般式(V)における k は $R^{19}O$ の繰返し数を示し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。 $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なっているもよい。

【0049】さらに、一般式(V)における R^{20} は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル

30

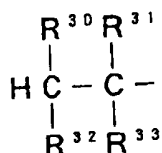
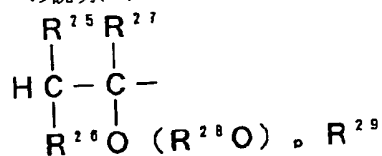
40

50

基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。

【0050】なお、該 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であっても異なってもよい。上記一般式(V)で表されるポリビニルエーテル系化合物(1)は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0051】上記一般式(VI)において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよい。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、上記一般式(V)における R^{20} の説明において例示したも



【0056】(式中、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、 R^{26} 、 R^{26} 及び R^{27} はたがいにより同一でも異なってもよく、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はたがいにより同一でも異なってもよい。 R^{28} は炭素数1~10の二価の炭化水素基、 R^{29} は炭素数1~

のと同じものを挙げることができる。なお、 $R^{21} \sim R^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なってもよい。

【0052】該一般式(V)で表される構成単位と一般式(VI)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましく用いられる。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0053】さらに本発明においては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び

(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。

【0054】本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(VII)又は(VIII)

【0055】

【化11】

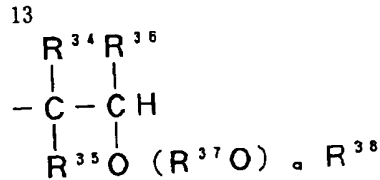
... (VII)

... (VIII)

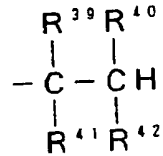
20の炭化水素基、pはその平均値が0~10の数を示し、 $R^{28}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{28}O$ は同一でも異なってもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)

【0057】

【化12】



... (IX)



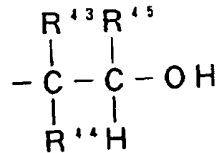
... (X)

【0058】(式中、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} はたがい同一でも異なってもよい、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} はたがい同一でも異なってもよい。 R^{37} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{38} は炭素数1～20の炭化水素基、 q はその平均値が0～10の数を示

し、 $R^{37}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{37}O$ は同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0059】

【化13】



... (XI)

【0060】(式中、 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。

【0061】このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明においては好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

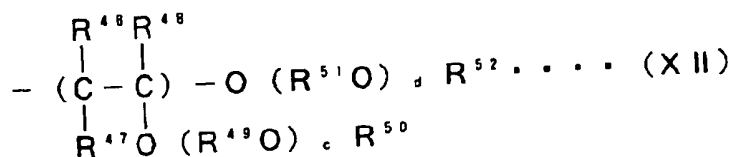
【0062】(3) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0～4の数、 R^{19} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0063】また本発明においては、前記一般式(V)で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0064】

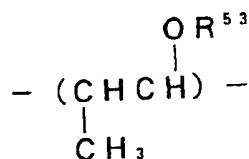
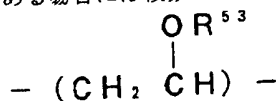
【化14】



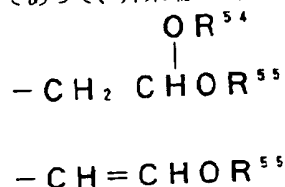
【0065】(式中、 R^{46} 、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それら

15

はたがい同一であっても異なってもよく、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ炭素数2~10の二価の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、 R^{50} 及び R^{52} はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、c及びdはそれぞれその平均値が0~10の数値を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、また複数の R^{50} がある場合には複数の R^{50} は



【0067】(式中、 R^{53} は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300~5,000であって、片末端が一般式



【0069】(式中、 R^{54} は炭素数1~3のアルキル基、 R^{55} は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。なお、上記のポリビニルエーテルについては、特開平6-128578号公報又は特願平5-125649号、特願平5-125650号、特願平5-303736号各明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。

【0070】(A-3) ポリエステル

本発明の(A)成分に用いるポリエステルとしては、①多価アルコールエステル及び、②多価カルボン酸エステルを挙げることができる。

①多価アルコールエステル

多価アルコールエステルとして、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルを挙げることができる。

【0071】そのエステルを形成する脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙

16

同一であっても異なってもよいし、複数の R^{51} Oがある場合には複数の R^{51} Oは同一であっても異なってもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、一般式(XII)又は(XIV)

【0066】

【化15】

... (XIII)

... (XIV)

(XV) 又は (XVI)

【0068】

【化16】

... (XV)

... (XVI)

げることができる。

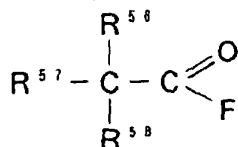
【0072】脂肪酸としては、炭素数3~12のものを使用することができ、好ましい脂肪酸としてプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、イソ吉草酸、ネオペンタン酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸を挙げることができる。なお、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルも使用できる。

【0073】これらの脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルとして、特に好ましくはペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールと炭素数5~12、更に好ましくは炭素数5~9の脂肪酸、例えば吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸などとのエステルを挙げることができる。

【0074】また、脂肪族多価アルコールと炭素数3~9の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルと、

17

脂肪族二塩基酸又は芳香族二塩基酸とのコンプレックスエステルをも使用することができる。このコンプレックスエステルにおいては、好ましくは炭素数5～7のもの、更に好ましくは炭素数5と6の脂肪酸を使用するとよい。このような脂肪酸としては、吉草酸、ヘキサン酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸又はその混合物が使用され、炭素数5のものと炭素数6のものを重量比で10:90～90:10の割合で混合した脂肪酸を好適に使用することができる。この脂肪酸とともに多価アルコールとのエステル化に使用される脂肪族二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ

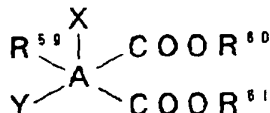


【0077】(式中、 $R^{56} \sim R^{58}$ は炭素数1～13のアルキル基で、炭素数4以上のものは全て1個以上の枝分かれを有し、 $R^{56} \sim R^{58}$ の合計炭素数は3～23である。)で表される酸フルオライドと多価アルコールを反応させて得られる多価アルコールエステルも飽和吸湿が低く好適に使用できる(特開平9-157219)。

【0078】②多価カルボン酸エステル

ジカルボン酸のエステルとして、脂肪族又は芳香族のジカルボン酸のジアルキルエステル(炭素数16～22)を挙げることができる。

【0079】脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸として、フタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。一方、アルコール成分としては、炭素数5～8のアルコールであり、例えばアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコールを挙げることができる。好ましいエステルとしては、ジオクチルアジペート、ジイソヘプチルアジペート、ジヘキシルセバケート、コハク酸ジヘプチル、ジオクチルフタレート、ジイソヘプチルフタレー



【0083】(式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を示す。 R^{59} は水素原子又はメチル基を示す。Xは水素原子又は $COOR^{62}$ を示す。Yは水素原子又は $COOR^{63}$ を示す。 $R^{60} \sim R^{61}$ はそれぞれ炭素数3～18のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。)で表される多価カルボン酸エステルを挙げるこ

18

ン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができる。芳香族二塩基酸としてフタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。コンプレックスエステルを調製するためのエステル化反応は、まず多価アルコールと二塩基酸とを所定の割合で反応させて部分エステル化し、次いでその部分エステルと脂肪酸とを反応させてもよいし、また二塩基酸と脂肪酸の反応順序を逆にしてもよく、また二塩基酸と脂肪酸を混合してエステル化に供してもよい。

【0075】さらに、下記一般式(XVII)

【0076】

【化17】

... (XVII)

ト、ジイソアミルフタレートを挙げることができる。

【0080】3価以上の多価カルボン酸エステルを構成する多価カルボン酸として、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。アルコールとして炭素数3～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する1価アルコール、又は $H-(R'O)$ 。 $-R$ (式中、 R' は炭素数2～8のアルキレン基、 R は炭素数1～10のアルキル基、 n は1～10の整数)で表されるポリアルキレングリコールのモノアルコール体をあげることができる。上記の多価カルボン酸とアルコールをエステル化反応させて得られる多価カルボン酸エステル、又は上記多価カルボン酸及びアルコールに更にエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールを加えエステル化反応させて得られるコンプレックスエステルを使用することができる。

【0081】脂環式多価カルボン酸エステルとして下記一般式(XVIII)

【0082】

【化18】

... (XVIII)

ができる。このエステルは、所定の酸成分とアルコール成分を常法に従って、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される。

【0084】該酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸又はシクロアルケンポリカルボン酸及びそれらの酸無水物を挙げることができ、一種もしくは二種以上

の化合物を混合して使用することができる。具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示され、中でも1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。

【0085】上記アルコール成分としては、炭素数3～18の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族アルコール又は炭素数3～10の脂環式アルコールを挙げることができる。具体的な直鎖状脂肪族アルコールとしては、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール等を例示できる。

【0086】また、具体的な分岐鎖状脂肪族アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等を例示できる。

【0087】更に、脂環式アルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等を例示できる。上記の多価カルボン酸とアルコールから得られる脂環式多価カルボン酸エステルの中でも、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメ

チル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントトラカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を好適に挙げることができる。

【0088】上記の脂環式多価カルボン酸エステルには、体積固有抵抗、粘度等の物性バランスを改良するために、それ以外のエステル(以下、併用エステルという)を混合することができる。併用エステルとしては、アジピン酸エステル、アゼラインエステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、多価アルコールエステルを挙げることができる。該多価アルコールエステルの多価アルコール成分として、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができ、酸成分として、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等を挙げることができる。

【0089】なお上記①及び②に記載したもの以外に、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物をアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ドコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はフタル酸等の芳香族ジカルボン酸によりエステル化して得られるジエステルを挙げることができる。また、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアルキレンオキサイドの1～10モル付加物を炭素数3～12の脂肪酸、例えばプロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸等によりエステル化して得られるエステルを挙げることができる。

【0090】③その他のポリエステル
その他のポリエステルとしては、フマル酸エステルオリ

21

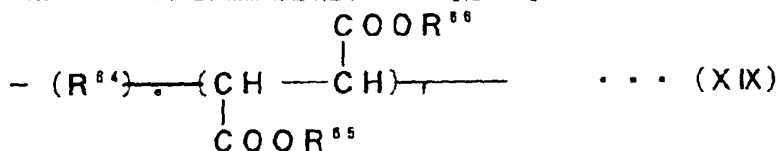
ゴマーやヒドロキシビバリン酸エステルが挙げられる。
 フマル酸エステルオリゴマーは、フマル酸エステルの単
 独重合体またはフマル酸エステルと不飽和脂肪族炭化水

22

素との共重合体であり、下記式 (XIX)

【0091】

【化19】



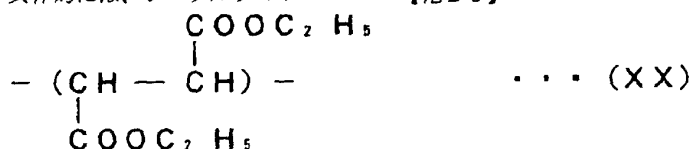
【0092】(式中、 R^{64} はアルキレン基、置換アルキ
 レン基又はアルキレンオキサイド基、 R^{65} 、 R^{66} は炭素
 数1~9のアルキル基、アリル基又は末端置換もしくは
 未置換ポリアルキレンオキサイド基を示し、それらはた
 がいに同一でもよく異なっているもよい。eは0以上、
 fは1以上の整数を示し、 R^{70} は全体の50モル%以下
 である。)で表される。具体的には、ジエチルフマレー

トのエステルオリゴマー、ジブチルフマレートのエステ
 ルオリゴマー等を挙げることができる。

【0093】なお、上記式 (XIX) における両末端は
 重合反応に際して使用される重合開始残基であり、記載
 を省略した。また、下記構造式 (XX)

【0094】

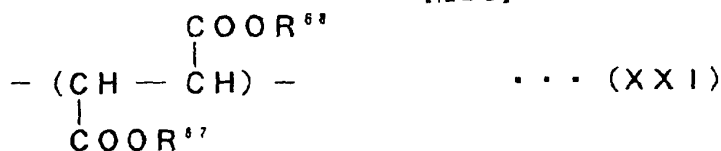
【化20】



【0095】で表される構造単位を1~50モル%及び
 下記一般式 (XXI)

【0096】

【化21】

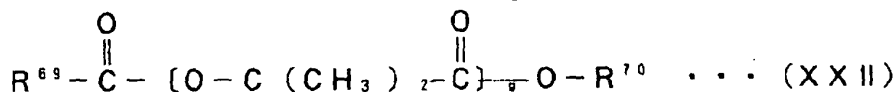


【0097】(式中、 R^{67} 及び R^{68} はそれぞれ炭素数3
 ~8のアルキル基を示し、それらは同一でも異なってい
 てもよい。)で表される構造単位を50~99モル%含
 むフマル酸アルキルエステル共重合体を挙げることがで

きる。ヒドロキシビバリン酸エステルとしては、一般式
 (XXII)

【0098】

【化22】



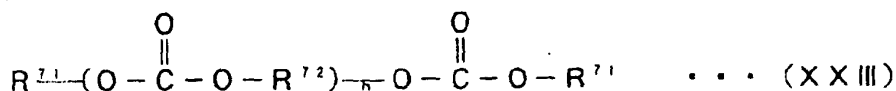
【0099】(式中、 R^{69} 及び R^{70} は炭素数2~10の
 アルキル基、gは1~5の整数を示す。)で表されるも
 のを挙げることができる。

炭酸エステルとしては、下記一般式 (XXIII)

【0100】

【化23】

(A-4) 炭酸エステル

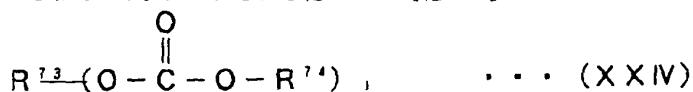


【0101】(式中、 R^{71} は炭素数2~10のアルキル
 基、 R^{72} は炭素数2~10のアルキレン基又はシクロア
 ルキレン基、hは1~4の整数を示す。)で表される化

合物、又は下記一般式 (XXIV)

【0102】

【化24】



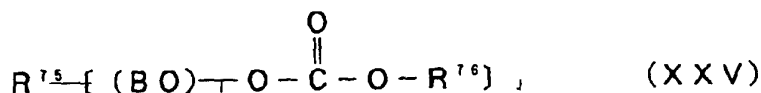
【0103】(式中、 R^{73} は炭素数2~6の水酸基を有
 する多価アルコール残基、 R^{74} は炭素数2~10のアル
 キル基、iは2~6の整数を示す。)で表される化合物

を挙げることができる。上記の炭酸エステルは、ジメチ
 ルカーボネートとアルコール類を塩基性触媒の存在下で
 のエステル交換反応により調製される。

【0104】また、下記一般式 (XXV)

【化25】

【0105】



【0106】(式中、 R^{15} は炭素数1~10のアルキル基、 R^{16} は炭素数2~10のアルキル基を示し、 j は2~10の整数、 l は2~100の整数を示し、 $-BO-$ は $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_2)-$ 、 $-O-$ 、又は $-CH_2-CH_2-O-$ を示す。)で表される化合物も使用できる。この炭酸エステルは、例えば炭酸とアルキレンオキシドとを反応させて得られるものであるが、そのアルキレンオキシドの付加形態は、エチレンオキシド単独又はプロピレンオキシド単独でもよく、混合体でもよい。

【0107】(A-1)~(A-4)の含酸素化合物の中で、安定性の点で(A-1)及び(A-2)が特に好ましい。本発明の(A)成分の基油として、(A-1)~(A-4)に記載した含酸素化合物は、(A-1)等同種の化合物を一種又は2種以上混合して使用してもよいし、(A-1)と(A-2)等異種の含酸素有機化合物を混合して使用してもよい。

【0108】また、(A)成分の基油は、(A-1)~(A-4)の化合物を主成分とすればよく、少量の上記以外の化合物、例えば、鉱油、ポリ- α -オレフィン等の炭化水素やモノエステル等を含んでも良い。次に、本発明の(B)成分に用いるカルボン酸の金属塩は、好ましくは炭素数3~60のカルボン酸、さらには炭素数3~30、特に12~30の脂肪酸の金属塩である。また、前記脂肪酸のダイマー酸やトリマー酸並びに炭素数3~30のジカルボン酸の金属塩を挙げることができる。これらのうち炭素数12~30の脂肪酸及び炭素数3~30のジカルボン酸の金属塩が特に好ましい。

【0109】一方、金属塩の金属はアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましく、特にアルカリ金属が最適である。上記カルボン酸の金属塩を構成するカルボン酸としては、各種のものが有り、例えば、脂肪酸飽和モノカルボン酸、脂肪酸不飽和カルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸、芳香族カルボン酸などが挙げられる。さらに具体例を挙げると、脂肪酸飽和モノカルボン酸としては、カプロン酸：カプリル酸：カプリン酸：ラウリル酸；ミリスチン酸：パルミチン酸：ステアリン酸：アラキシン酸、セロチン酸、ラクセル酸等の直鎖飽和酸、あるいはイソペンタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、2-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、2-エチルヘキサン酸、ジメチルヘキサン酸、2-n-プロピルペンタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、ジメチルオクタン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸イソアラキシン酸、イソヘキサン酸等の分

岐脂肪酸が挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸など、更にはリシノール酸などの不飽和ヒドロキシ酸が挙げられる。また、脂肪酸ジカルボン酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸が挙げられ、芳香族カルボン酸としては安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメット酸などが挙げられる。また、ナフテン酸などの脂環式脂肪酸を用いることもできる。上記のカルボン酸は2種以上組み合わせる用いてもよい。

【0110】カルボン酸の金属塩を構成する金属も特に制限なく各種のものが挙げられる。例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、その他の金属として亜鉛、ニッケル、アルミニウムなどを挙げるができる。好ましい金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、特にアルカリ金属が最適である。

【0111】上記カルボン酸1種あたりに化合される金属は1種に限らず2種以上であってもよい。本発明の冷凍機油組成物において、上記カルボン酸の金属塩の配合量は0.001~5重量%、特に0.005~3重量%が好ましい。0.001重量%未満の場合、耐摩耗が充分でなく、5重量%を超えると安定性を低下させることがあるので好ましくない。

【0112】本発明の組成物を製造する方法は、上記(A)成分の基油に上記(B)成分のカルボン酸の金属塩を配合すればよく、様々な方法によることができる。しかし、基油に対するカルボン酸の金属塩の溶解性を向上させるために、以下の方法で組成物を製造することが有効である。まず、カルボン酸の金属塩を予め溶解させておくため、溶媒にカルボン酸と水酸化アルカリとを投入して、室温あるいは加温下で反応させて、カルボン酸の金属塩を溶媒に溶解あるいは分散した状態を形成する。次に、上記溶媒に溶解、分散しているカルボン酸の金属塩をそのまま基油に配合し、混合、分散する。このように、カルボン酸の金属塩を予め溶媒に溶解あるいは分散させ、しかる後に、基油に上記金属塩溶液あるいは分散液を配合することにより、効率よく目的の組成物を製造することができる。

【0113】ここに用いる溶媒には、種々のものがあり、例えば、一価アルコール類としてはn-ブチルアルコール；iso-ブチルアルコール；sec-ブチルアルコール；t-ブチルアルコール；n-アミルアルコール；iso-アミルアルコール；sec-アミルアル

コール; n-ヘキシルアルコール; メチルアミルアルコール; エチルブチルアルコール; ヘプチルアルコール; n-オクチルアルコール; sec-オクチルアルコール; 2-エチルヘキシルアルコール; iso-オクチルアルコール; n-ノニルアルコール; 2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール; n-デシルアルコール; シクロヘキサノールなど、グリコール類及び多価アルコール類としてはエチレングリコール; ジエチレングリコール; トリエチレングリコール; テトラエチレングリコール; プロピレングリコール; ジプロピレングリコール; 1, 4-ブチレングリコール; 2, 3-ブチレングリコール; ヘキシレングリコール; オクチレングリコール; グリセリンなど、セロソルブ類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル; エチレングリコールエチルエーテル; エチレングリコールジエチルエーテル; エチレングリコールブチルエーテル; エチレングリコールジブチルエーテル; エチレングリコールフェニルエーテル; エチレングリコールベンジルエーテル; エチレングリコールエチルヘキシルエーテル; ジエチレングリコールエチルエーテル; ジエチレングリコールジエチルエーテル; ジエチレングリコールブチルエーテル; ジエチレングリコールジブチルエーテル; プロピレングリコールメチルエーテル; プロピレングリコールエチルエーテル; プロピレングリコールブチルエーテル; ジプロピレングリコールメチルエーテル; ジプロピレングリコールエチルエーテル; トリプロピレングリコールメチルエーテル; テトラエチレングリコールジメチルエーテル; テトラエチレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられる。さらに、クラウンエーテル類としてはベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6など、ケトン類としてはエチルブチルケトン、ジプロピルケトン、メチルアミノケトン、メチルヘキシルケトン、ジイソブチルケトンなど、脂肪酸類としては前記炭素数3~30の脂肪酸などが挙げられる。

【0114】以上の溶媒に溶解、分散させる上記金属塩の濃度は、特に限定されるものではなく、各状況に応じて適宜選定すればよい。本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物には、必要に応じて上記(B)成分以外の公知の極圧剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、腐食防止剤等の添加剤を添加する。

【0115】極圧剤としては、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩などのリン系極圧剤を挙げることができる。リン酸エステルとしては、トリアリールホスフェート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルアリールホスフェート、トリアリールアルキルホスフェート、トリアルケニルホスフェートなどがあり、具体的には、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ベンジルジフェニルホスフェート、エチ

ルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、エチルジブチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、エチルフェニルジフェニルホスフェート、ジエチルフェニルフェニルホスフェート、プロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリエチルフェニルホスフェート、トリプロピルフェニルホスフェート、ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルフェニルホスフェート、トリブチルフェニルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリミリスチルホスフェート、トリバルミチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどを挙げることができる。

【0116】酸性リン酸エステルとしては、具体的には、例えば2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェートなどを挙げることができる。

【0117】亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばトリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリオレイルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどを挙げることができる。

【0118】酸性亜リン酸エステルとしては、具体的には、例えばジブチルハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、ジステアリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイトなどを挙げることができる。さらに、これらとアミン塩を形成するアミン類としては、例えば一般式(XXVI)、 $R^{11}, NH_2, \dots (XXVI)$

(式中、 R^{11} は炭素数3~30のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数6~30のアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数2~30のヒドロキシアルキル基を示し、sは1, 2又は3を示す。また、 R^{11} が複数ある場合、複数の R^{11} は同一でも異なってもよい。)で表されるモノ置換アミン、ジ置換アミン又はトリ置換アミンが挙げられる。上記一般式(XXVI)における R^{11} のうちの炭素数3~30のアルキル基もしくはアルケ

ニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

【0119】ここで、モノ置換アミンの例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ベンジルアミンなどを挙げることができ、ジ置換アミンの例としては、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジステアリルアミン、ジオレイルアミン、ジベンジルアミン、ステアリル・モノエタノールアミン、デシル・モノエタノールアミン、ヘキシル・モノプロパノールアミン、ベンジル・モノエタノールアミン、フェニル・モノエタノールアミン、トリル・モノプロパノールアミンなどを挙げることができる。また、トリ置換アミンの例としては、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、トリステアリルアミン、トリオレイルアミン、トリベンジルアミン、ジオレイル・モノエタノールアミン、ジラウリル・モノプロパノールアミン、ジオクチル・モノエタノールアミン、ジヘキシル・モノプロパノールアミン、ジブチル・モノプロパノールアミン、オレイル・ジエタノールアミン、ステアリル・ジプロパノールアミン、ラウリル・ジエタノールアミン、オクチル・ジプロパノールアミン、ブチル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、トリル・ジプロパノールアミン、キシリル・ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

【0120】これらのリン系極圧剤の中で、極圧性、摩擦特性などの点からトリクレジルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどが好ましい。本発明においては、上記極圧剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、基油に対して、0.005~5重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満では極圧性や摩擦特性が不足するおそれがあり、また5重量%を超えるとスラッジ発生を促進するおそれがある。

【0121】(B)成分とともに上記リン系極圧剤を配合すると、超臨界状態にある二酸化炭素雰囲気下において冷凍機油の潤滑性をさらに向上させる効果がある。次に、前記酸捕捉剤は、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。中でも相溶性の点でフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエ

ーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドが好ましい。

【0122】本発明においては、上記酸捕捉剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、基油に対して、0.005~5重量%の範囲が好ましい。この量が0.005重量%未満ではこれを配合した効果が発揮でないおそれがあり、また5重量%を超えるとスラッジ発生要因となるおそれがある。(B)成分及び上記リン系極圧剤とともに、さらに上記酸捕捉剤を配合すると、超臨界状態にある二酸化炭素に晒される冷凍機油の安定性を向上させると同時に、潤滑性も維持する効果がある。なお、上記の極圧剤と酸捕捉剤を両方使用する場合は、その合計量は、基油に対して、0.005~5重量%の範囲で好ましい。

【0123】次に、酸化防止剤は2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤を配合する。特に、フェノール系酸化防止剤が好ましい。(B)成分、上記リン系極圧剤、酸捕捉剤とともに上記酸化防止剤を配合すると、超臨界状態にある二酸化炭素に晒される冷凍機油の安定性をさらに向上させる効果がある。

【0124】本発明の冷凍機油組成物を構成する潤滑油組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、更に、公知の各種の添加剤、例えば、ベンゾトリアゾールやその誘導体例えば、N-[N,N'-ジアルキル(炭素数3~12のアルキル基)アミノメチル]トルトリアゾールなどの銅不活性化剤、シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。これらの添加剤は、潤滑油組成物中に、0.5~10重量%の量で含有される。

本発明においては、二酸化炭素冷媒とは二酸化炭素を主成分とするものであればよく、これにプロパン、イソブタン等の炭化水素冷媒、アンモニア冷媒、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボン等のフロン冷媒等を含む冷媒であってもよい。これらの場合でも、二酸化炭素を主成分とする限り本発明の効果を発揮する。

【0125】本発明の冷凍機油組成物を使用する冷凍機の潤滑方法において、前記二酸化炭素冷媒と冷凍機油組成物の使用量については、冷媒/冷凍機油組成物の重量比で99/1~10/90の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が

低下し好ましくない。このような観点から、冷媒/冷凍機油組成物の重量比は、95/5~30/70の範囲にあることが更に好ましい。

【0126】本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。例えば、本発明の冷凍機油組成物は、例えば添付図1~3の各々で示されるような油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にもその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機-凝縮機-膨張弁-蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている冷凍機油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合にこの傾向が著しい。本発明の冷凍機油は、油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルを二酸化炭素を主成分とする冷媒を使用して運転する場合にも、冷凍機油組成物として有効である。

【0127】

基 油		100°C動粘度 (mm ² /s)	粘度指数
PAG-1	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル	10.9	220
PAG-2	ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル	19.2	210
PAG-3	ポリオキシエチレノキシプロピレングリコールジメチルエーテル (EO:PO (モル比)=2:8)	9.9	215
PAG-4	ポリオキシエチレノキシプロピレングリコールジメチルエーテル (EO:PO (モル比)=3:7)	19.8	215
PAG-5	ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル	9.7	178
PAG-6	ポリオキシエチレノキシプロピレングリコールモノメチルエーテル (EO:PO (モル比)=1:9)	10.1	165
PVE-1	ポリエチレニルエーテル/ポリイソブチルエーテル (9:1 (モル比)) 共重合体	9.8	85
PVE-2	ポリエチレニルエーテル/ポリイソブチルエーテル (7:3 (モル比)) 共重合体	8.1	85
POE-1	ペンタエリスリトール/2-エチルヘキサン酸+3,5,5-トリメチルヘキサン酸 (2:8 (モル比))	10.4	93

【0130】〔カルボン酸の金属塩の調整〕溶媒としてジプロピレングリコール、カルボン酸としてオレイン酸、パルミチン酸又はセバシン酸、水酸化アルカリとして水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを用いて、この各カルボン酸と各水酸化アルカリと反応させて、それぞれオレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム及びセバシン酸カリウムの30重量%溶液を調整した。

【実施例1~10、比較例1~4】表2に示す組成物に

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例で用いた試験方法は、以下のとおりである。

〔安定性実験〕内容積120mlのオートクレープに潤滑油サンプル40gと二酸化炭素冷媒ガス40g及び銅、アルミニウム、鉄の金属触媒を加え、系内の水分が2000ppmになるように水を添加した。オートクレープを密閉し175℃、10日間保持後、潤滑油サンプルを分析した。実験中の系内の圧力は16MPaである。

【0128】〔摩耗実験〕密閉式にしたファレックス摩擦試験で、ピンを鋼(SUJ-2)、ブロックをアルミニウム(A4032)として、二酸化炭素冷媒ガス雰囲気中でのブロックの摩耗量(mg)を測定した。実験条件は、潤滑油サンプル300ml、油温50℃二酸化炭素ガス圧2MPa、回転数2000rpm、荷重350lbs、実験時間60分である。

〔基油〕実施例、比較例の実験には、表1に示す基油を用いた。これらの基油には、 α -オレフィンオキサイドを1.5重量%、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを0.5重量%配合してある。

【0129】

【表1】

ついて、安定性実験および摩擦実験を行った。その結果を表3に示した。

【0131】なお、表2のリン系極圧剤は以下の化合物を表す。

TCP : トリクレジルフォスフェイト
TNP : トリスノニルフェニルフォスファイト
DOHP : ジオレイルハイドロゲンフォスファイト

【0132】

【表2】

	組 成 物		
	基 油	カルボン酸金属塩 (重量%)	リン系添加剤 (重量%)
実施例-1	PAG-1	オレイン酸カリウム (1.0)	TNP (0.4) + TCP (0.8)
実施例-2	PAG-1	ノルミチン酸ナトリウム (0.5)	TNP (1.0)
実施例-3	PAG-2	オレイン酸カリウム (0.5)	TCP (1.0)
実施例-4	PAG-3	オレイン酸カリウム (1.0)	TCP (1.0)
実施例-5	PAG-4	セビン酸カリウム (0.5)	DOHP (1.0)
実施例-6	PAG-4	オレイン酸カリウム (0.8)	TNP (1.0)
実施例-7	PAG-5	オレイン酸カリウム (1.0)	TNP (0.4) + TCP (0.8)
実施例-8	PAG-6	オレイン酸カリウム (1.0)	TCP (1.0)
実施例-9	PVE-1	オレイン酸カリウム (1.0)	TCP (1.0)
実施例-10	PVE-2	オレイン酸カリウム (0.5)	TNP (1.0)
比較例-1	PAG-1	塩素化ラフィン (1.5)	—
比較例-2	PAG-1	—	TCP (1.0)
比較例-3	PVE-1	—	TCP (1.0)
比較例-4	POE-1	—	TCP (1.0)

【0133】

【表3】

	安定性試験				摩耗試験
	油外観	析出物	金属腐蝕	全酸価 (mgKOH/g)	摩耗量 (mg)
実施例-1	良好	なし	変色無し	0.08	3.1
実施例-2	良好	なし	変色無し	0.07	3.4
実施例-3	良好	なし	変色無し	0.06	1.9
実施例-4	良好	なし	変色無し	0.06	2.2
実施例-5	良好	なし	変色無し	0.07	2.0
実施例-6	良好	なし	変色無し	0.09	1.9
実施例-7	良好	なし	変色無し	0.10	8.2
実施例-8	良好	なし	変色無し	0.10	8.3
実施例-9	良好	なし	変色無し	0.08	3.7
実施例-10	良好	なし	変色無し	0.08	4.3
比較例-1	褐色	有り	変色 鉄 銅	1.06	78.0
比較例-2	良好	なし	変色無し	0.03	28.0
比較例-3	良好	なし	変色無し	0.02	35.0
比較例-4	淡黄色	なし	変色 銅	0.10	257.0

【0134】

【発明の効果】 (A) 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50 cSt、粘度指数が60以上である基油に、(B) カルボン酸の金属塩を配合した二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物は、超臨界条件下の二酸化炭素雰囲気下で安定であり、かつ潤滑性（耐摩耗性）が優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 油分離器及びホットガスラインを有する「圧縮機—凝縮器—膨張弁—蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】 油分離器を有する「圧縮機—凝縮器—膨張弁—蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図 3】ホットガスラインを有する「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図 4】「圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【符号の説明】

1 : 圧縮機

2 : 凝縮器

3 : 膨張弁

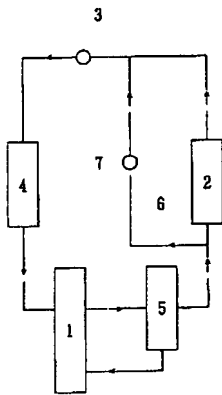
4 : 蒸発器

5 : 油分離器

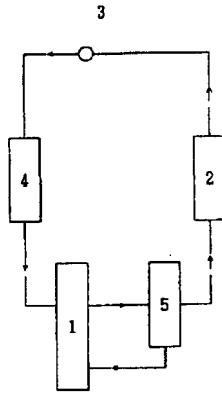
6 : ホットガスライン

7 : ホットガスライン用弁

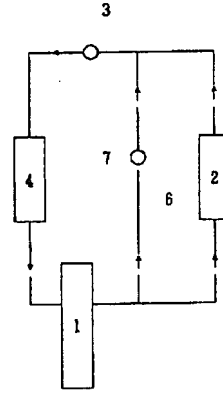
【図 1】



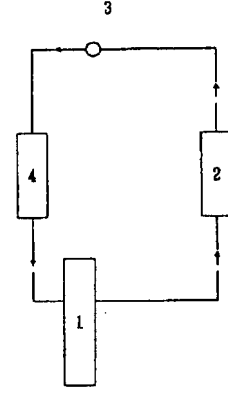
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

107/32

107/32

129/10

129/10

129/16

129/16

129/32

129/32

129/34

129/34

129/40

129/40

129/42

129/42

129/44

129/44

129/50

129/50

129/52

129/52

129/66

129/66

137/02

137/02

137/04

137/04

137/08

137/08

171/02

171/02

// C10N 10:02

20:02

30:02

30:06

30:08

30:10

40:30